

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-133783

(43)Date of publication of application : 25.05.1989

(51)Int.Cl.

B41M 5/18

(21)Application number : 63-209177

(71)Applicant : KANZAKI PAPER MFG CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.1988

(72)Inventor : TSUJI TAKUJI
YANAGIDA TOMOHIRO

(30)Priority

Priority number : 62210802 Priority date : 24.08.1987 Priority country : JP

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent sticking from occurring and contrive higher recorded density, preservability of recorded images and sliding properties, by incorporating a polyethylene wax having a specified average particle diameter into a protective layer in a specified amount for the solid components of the protective layer.

CONSTITUTION: A color forming layer comprising a color former and a color reaction agent capable of a color reaction with the color former upon making contact therewith and a protective layer comprising a water-soluble high molecular weight compound are sequentially provided on a base. A polyethylene wax having an average particle diameter of $3W10\mu m$ is incorporated in the protective layer in an amount of 0.1W30pts.wt. per 100pts.wt. of the solid components of the protective layer. With the coarse particles of the polyethylene wax incorporated in the protective layer, the particles are distributed uniformly in an outermost layer of a thermal recording material as specified spherical particles having appropriate hardness and smoothness, whereby a maximum effect on slidability can be obtained with a minimum addition quantity. When the amount of the polyethylene wax added is controlled to 0.1W30pts.wt. per 100pts.wt. of the solid components of the protective layer, a thermal recording material can be obtained which has excellent recorded density, preservability of recorded images and sliding properties, and has favorable adaptability to apparatus, such as properties relating to sticking or adhesion of scum.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報(A)

平1-133783

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)5月25日

B 41 M 5/18

1 0 1

E-6956-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑥ 発明の名称 感熱記録体

② 特 願 昭63-209177

③ 出 願 昭63(1988)8月23日

優先権主張 ② 昭62(1987)8月24日 ③ 日本(JP) ④ 特願 昭62-210802

⑦ 発 明 者 辻 拓 二 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

⑦ 発 明 者 柳 田 智 広 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

⑦ 出 願 人 神崎製紙株式会社 東京都千代田区神田小川町3丁目7番地

⑦ 代 理 人 弁理士 蓮 見 勝

明 細 書

1. 発明の名称 感熱記録体

2. 特許請求の範囲

支持体上に、発色剤及び該発色剤と接触して呈色する呈色剤を含有する発色層、水溶性高分子化合物を含有する保護層を順次設けてなる感熱記録体において、該保護層中に平均粒子径が3~10 μ mであるポリエチレンワックスを、保護層の固型分100重量部に対して0.1~30重量部含有せしめたことを特徴とする感熱記録体。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は感熱記録体に関し、特に記録濃度の低下やスティッキングを来すことなく、滑り適性および記録像の保存性を改良した感熱記録体に関するものである。

「従来の技術」

従来、発色剤と該発色剤と接触して呈色する呈色剤との呈色反応を利用し、熱により両発色

物質を接触せしめて発色像を得るようにした感熱記録体は良く知られている。かかる感熱記録体を利用する感熱記録方式は最近急速な進歩を遂げ、高速記録化と共に装置の小型化、省エネルギー化が精力的に進められ、その用途も益々拡大している。

上記のような現状から、感熱記録体に対する要求も多様化し、特に最近では記録機器の省エネルギー化傾向と並行して小型ファックスの分野等において、高感度で滑り適性の良好な（摩擦が少なく、滑り易い）感熱記録体が要求されている。

また、一般の感熱記録体は、油脂類やプラスチックフィルムなどが記録層に接触すると、油脂類やプラスチックフィルム中に含まれる可塑剤などの影響で、記録像が容易に褪色ないし消色してしまうという欠点がある。

このため、記録濃度が高く、滑り適性が良好で、しかも記録像が油脂類や可塑剤などの影響で褪色せず、記録像の保存性に優れた感熱記録体への要望が高まっている。

一般に記録体(紙)の表面を滑り易くするには、その塗被層中に金属石鹸やワックス類を添加すれば、塗被紙表面が滑り易くなることは良く知られている。感熱記録体においても、記録層中にワックス類を添加して滑り適性を良くし、これにより引っ掻きや擦れ等によって発生する微少な摩擦熱を低減せしめ、記録層の不要な発色、所謂“スクラッチ発色”を防止するという提案もある。

しかしながら、昨今求められているように感熱記録体の滑り適性を大幅に改良するために従来のような方法で金属石鹸やワックス類を使用する場合には、その添加量を著しく多くする必要がある。そのような場合には記録濃度の大幅な低下やサーマルヘッドへのカス付着が避けられない。又、用いる滑り適性改良剤の種類によっては記録時のスティッキングといった問題も付随する。さらに、最上層が感熱記録層であるため、記録像の保存性に劣った感熱記録体しか得られない。

一方、記録像の保存性を高めるために、記録層上に水溶性高分子化合物等を含有する保護層を形

成する方法が提案されている。

しかし、保護層を有する感熱記録体に所望の滑り適性を付与する場合でも、従来のワックス類では保護層中に多量に添加する必要があり、記録濃度の大幅な低下が避けられない。しかも、記録像の保存性を改善するという保護層の機能すら阻害してしまう欠点がある。

「発明が解決しようとする問題点」

かかる現状に鑑み、本発明者等はサーマルヘッドへのカス付着やスティッキングを生ずることがなく、しかも滑り適性、記録感度、及び記録像の保存性の全ての特性に優れた感熱記録体について鋭意研究した結果、保護層に粒子径の大きな粗粒ポリエチレンワックスを含有せしめると、サーマルヘッドへのカス付着やスティッキングを伴わず、しかも記録感度や記録像の保存性を低下させることなく記録体の滑り適性を著しく改良できることを見出し、本発明を完成するに至った。

「問題点を解決するための手段」

本発明は、支持体上に、発色剤及び該発色剤と

- 3 -

接触して呈色する呈色剤を含有する発色層、水溶性高分子化合物を含有する保護層を順次設けてなる感熱記録体において、該保護層中に平均粒子径が $3\sim 10\mu\text{m}$ であるポリエチレンワックスを、保護層の固型分 100 重量部に対して $0.1\sim 30$ 重量部含有せしめたことを特徴とする感熱記録体である。

「作用」

本発明の感熱記録体は、上記の如く、水溶性高分子化合物を含有する保護層中に $3\sim 10\mu\text{m}$ という粗大な平均粒子径を有するポリエチレンワックスを含有せしめるものであるが、ポリエチレンワックスがとりわけ好ましい理由は必ずしも明らかではない。しかし本発明者等の検討結果によれば、粗大なポリエチレンワックス粒子が感熱記録体の最表層、即ち保護層に適度の硬さと滑らかさを有する特定の球形状の粒子として均一に分布し、結果的に上述の如き好ましい作用効果を発揮するものと推定される。

而して、本発明で用いられるポリエチレンワッ

- 4 -

ックスの平均粒子径を $3\sim 10\mu\text{m}$ と数値限定した理由は、感熱記録体の最表層にワックス粒子が、最少の添加量で最大の滑り効果を発揮するように均一に分布するために必要な領域としてこれを定めたものである。

即ち、ポリエチレンワックス粒子の平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 未満では添加量を多くしないと滑りの改良効果が発揮されず、結果的にスティッキングやカス付着等の問題が付随する。一方、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ より大きくなると、滑り効果は発現されるが、記録時の白抜け等の画質不良に結びつき、これ又好ましくない。従って、本発明において使用されるポリエチレンワックスの平均粒子径は $3\sim 10\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $4\sim 8\mu\text{m}$ 程度に特定されるものである。

本発明において使用するポリエチレンワックスの添加量は、保護層の固型分 100 重量部に対し $0.1\sim 30$ 重量部の範囲で調節されるが、好ましくは $0.5\sim 10$ 重量部、より好ましくは $0.5\sim 5$ 重量部、最も好ましくは $0.5\sim 4$ 重量部の範囲で調

- 5 -

- 6 -

節するのが望ましい。なお、0.1 重量部未満では本発明の所望の効果を達成することができず、30 重量部を越えると記録像の保存性が大幅に低下するのみならずスティッキングやカス付着等の機器適性に対する問題も起こる。また、保護層の固形分 100 重量部に対して、特に 0.5 ~ 5 重量部、とりわけ 0.5 ~ 4 重量部の範囲でポリエチレンワックスを添加すると、より優れた記録濃度、記録像の保存性および滑り適性を有し、しかもスティッキングやカス付着等の機器適性も良好な感熱記録体が得られるため好ましいものである。

本発明において、上記の如き特定の平均粒子径を有するポリエチレンワックスと共に保護層を構成する水溶性高分子化合物の具体例としては、例えば下記が例示される。

ポリビニルアルコール、カルボキシシル基変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、澱粉及びその誘導体、カゼイン、アルギン酸ソー

ダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、スチレン・マレイン酸共重合体塩、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、エピクロロヒドリン化ポリアミド樹脂等。勿論、これらの水溶性高分子化合物は、必要に応じて 2 種類以上を混合使用してもよく、あるいは更にスチレン・ブタジエン共重合体系エマルジョン、スチレン・アクリル酸エステル共重合体系エマルジョン、ポリアクリル酸エステル系エマルジョン等の合成高分子エマルジョンを併用することもできる。なお、これらの水溶性高分子化合物の中でも特にアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールは、記録像の保存性において優れた作用効果を発揮するために好ましく用いられる。

なお、保護層中には、印刷適性などを改善するために、必要に応じて顔料を添加することができる。かかる顔料の具体例としては、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化珪素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、タルク、カオリン、クレイ、焼成クレ

- 7 -

ー、コロイダルシリカ等の無機顔料、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、尿素樹脂フィラー、ホルマリン樹脂フィラー、生澱粉粒等の有機顔料等が挙げられる。その使用量については特に限定するものではないが、一般に樹脂成分（バインダー成分）100 重量部に対して 5 ~ 500 重量部程度の範囲で調節するのが望ましい。

さらに保護層中には、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等の滑剤を添加することもできる。また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の界面活性剤（分散剤、湿潤剤として）、グリオキザール、ホウ酸、ジアルデヒドデンプン、エポキシ系化合物等の硬化剤、消泡剤、有色染料、蛍光染料等の各種助剤を適宜添加することも可能である。

本発明において、保護層を形成する塗液は、一般に水性系塗液として調製され、必要に応じてミキサー、アトライター、ボールミル、ロールミル

- 8 -

等の混合・攪拌機によって十分に混合分散された後、例えばエアナイフコーティング、バリバードコーティング、ビューアードコーティング、ショートドゥエルコーティング、カーテンコーティング等の方法により感熱記録層上に塗布・乾燥される。塗布量は特に限定されないが、乾燥重量で 20 g/m² を越すと感熱記録体の記録感度が著しく低下する恐れがあるため、一般には 0.1 ~ 20 g/m²、好ましくは 0.5 ~ 10 g/m² 程度の範囲で調節するのが望ましい。

本発明において、記録層に含有される発色剤と呈色剤の組合わせについては特に限定されるものではなく、熱によって両者が接触して呈色反応を起こすような組合わせなら何れも使用可能であり、例えば、無色ないし淡色の塩基性染料と無機ないし有機の酸性物質との組合わせ、ステアリン酸第二鉄などの高級脂肪酸金属塩と没食子酸のようなフェノール類との組合わせなどが例示される。さらに、ジアゾニウム化合物、カブラー及び塩基性物質を組合わせた感熱記録体など、熱によって顕

色像（記録像）を得るようにした各種の感熱記録体への適用も可能であり、本発明はこれらの記録体をも包含するものである。

無色ないし淡色の塩基性染料としては各種のものが公知であり、例えば下記が例示される。

3,3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（1,2-ジメチルインドール-3-イル）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3,3-ビス（1,2-ジメチルインドール-3-イル）-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス（1,2-ジメチルインドール-3-イル）-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス（9-エチルカルバゾール-3-イル）-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス（2-フェニルインドール-3-イル）-6-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-（1-メチルピロール-

3-イル）-6-ジメチルアミノフタリド等のトリアリルメクタン系染料、4,4'-ビス-ジメチルアミノベンジドールベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等のジフェニルメクタン系染料、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等のチアジン系染料、3-メチル-スビロ-ジナフトピラン、3-エチル-スビロ-ジナフトピラン、3-フェニル-スビロ-ジナフトピラン、3-ベンジル-スビロ-ジナフトピラン、3-メチル-ナフト（6'-メトキシベンゾ）スビロピラン、3-プロピル-スビロ-ジベンゾピラン等のスビロ系染料、ローダミン-B-アニリノラクトム、ローダミン（p-ニトロアニリノ）ラクトム、ローダミン（o-クロロアニリノ）ラクトム等のラクトム系染料、3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロ

- 11 -

フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6,7-ジメチルフルオラン、3-（N-エチル-p-ートルイジノ）-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（N-アセチル-N-メチルアミノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（N-メチル-N-ベンジルアミノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（N-クロロエチル-N-メチルアミノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジエチルアミノフルオラン、3-（N-エチル-p-ートルイジノ）-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-（N-エチル-p-ートルイジノ）-6-メチル-7-（p-ートルイジノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（2-カルボメトキシ-フェニルアミ

- 12 -

ノ）フルオラン、3-（N-エチル-N-iso-アミル）アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-（N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ）-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピベリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（o-クロロフェニルアミノ）フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-（o-クロロフェニルアミノ）フルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-p-ブチルフェニルアミノフルオラン等のフルオラン系染料等。

また塩基性無色染料と接触して呈色する無機ないし有機の酸性物質も各種のものが公知であり、例えば、活性白土、酸性白土、アタパルジャイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質、4-tert-ブチルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、 α -ナフ

- 13 -

- 14 -

トール、 β -ナフトール、4-ヒドロキシアセトフェノン、4-tert-オクチルカテコール、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-イソブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)、4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-フェニルフェノール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノールA)、2,2'-メチレンビス(4-クロルフェノール)、ハイドロキノ、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、ノボラック型フェノール樹脂、フェノール重合体等のフェノール性化合物、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、トリクロル安息香酸、テレフタル酸、3-sec-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ安息香

酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-tert-ブチルサリチル酸、3-ベンジルサリチル酸、3-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3-クロル-5-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-フェニル-5-(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸等の芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属との塩等の有機酸性物質等が例示される。

本発明の感熱記録体において、記録層中の発色剤と呈色剤の使用比率は用いられる発色剤、呈色剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限定されるものではない。例えば塩基性無色染料と酸性物質を用いる場合には、一般に塩基性無色染料1重量部に対して1~50重量部、好ましくは1~10重量部程度の酸性物質が使用される。これら

- 15 -

の物質を含む塗布液の調製には、一般に水を分散媒体とし、ボールミル、アトライター、サンドグライNDER等の攪拌、粉碎機により発色剤と呈色剤とを一緒にまたは別々に分散し、塗液として調製される。

かかる塗液中には、接着剤としてデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビヤゴム、ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン等が全固形分の10~70重量%、好ましくは15~50重量%程度用いられる。

さらに、塗液中には各種の助剤を添加することができ、例えば、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、アルギン酸塩、脂肪酸金属塩等の分散剤、

- 16 -

ベンゾフェノン系、トリアゾール系等の紫外線吸収剤、その他消泡剤、蛍光染料、着色染料等が挙げられる。

また、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等の滑剤、カオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、焼成クレー、酸化チタン、珪藻土、微粒子状無水シリカ、活性白土等の無機顔料を添加することができる。

さらに、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で、例えばステアリン酸アミド、ステアリン酸メチレンビスアミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、抹香オレイン酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等のヒンダードフェノール類、1,2-ビス(フェノキシ)エタン、1,2-ビ

- 17 -

- 18 -

ス(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフトールベンジルエーテル等のエーテル類、ジベンジルテレフタレート、1-ヒドロキシ-2ナフトエ酸フェニルエステル等のエステル類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤、p-ベンジルビフェニル等の各種公知の熱可融性物質を増感剤として併用することもできる。

本発明の感熱記録体において、記録層の形成方法等については特に限定されるものではなく、例えばエアナイフコーティング、バリバーブレードコーティング、ビューアブレードコーティング、ショートドゥエルコーティング、カーテンコーティング等により塗液を塗布・乾燥する方法等によって形成される。また塗液の塗布量については特に限定されず、通常乾燥重量で2~12g/m²、好ましくは3~10g/m²程度の範囲である。

支持体としては、紙、プラスチックフィルム、

合成紙等が用いられるが価格、塗布適性等の点で紙が最も好ましく用いられる。

かくして得られる本発明の感熱記録体は、記録層上に、特定の平均粒子径を有するポリエチレンワックスを特定量含む保護層が形成されているため、カス付着やスティッキングなどの機器適性が良好で、かつ記録濃度や記録像の保存性に優れ、しかも高度な滑り適性を有するものである。

なお、必要に応じて感熱記録体の裏面側にも樹脂層を設けることによって保存性をより高めることも可能である。さらに、支持体に下塗り層を設けたり、記録体裏面に粘着剤処理を施し、粘着ラベルに加工する等、感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

「実施例」

以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、特に断らない限り例中の部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

- 19 -

実施例 1

① A液調成

3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)
-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン 10部

メチルセルロース5%水溶液 20部

水 10部

この組成物をサンドグラインダーで平均粒子径が3μmとなるまで粉碎した。

② B液調成

4,4'-イソプロピリデンジフェノール 20部

メチルセルロース5%水溶液 5部

水 55部

この組成物をサンドグラインダーで平均粒子径が3μmとなるまで粉碎した。

③ C液調成

1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン 20部

メチルセルロース5%水溶液 5部

水 55部

この組成物をサンドグラインダーで平均粒子径が3μmとなるまで粉碎した。

④ 記録層の形成

A液40部、B液80部、C液80部、ポリビニルアルコール(PVA-105、クラレ社製)の20%水溶液 100部を混合、攪拌し記録層用塗液とした。

上記のようにして得た記録層用塗液を上質紙(50g/m²)に固形分で6g/m²になるように塗布、乾燥して感熱記録紙を得た。

⑤ 保護層の形成

ポリビニルアルコール(PVA-110、クラレ社製)の10%水溶液 100部、炭酸カルシウム20部、ポリエチレンワックス(平均粒子径:7μm)の30%水性エマルジョン10部、水50部を混合攪拌して保護層用塗液を調成した。

この塗液を、上記感熱記録紙の記録層上に、乾燥後の塗布量が6g/m²となるように塗布乾燥後、スーパーキャレンダー掛けをして保護層を有する感熱記録紙を得た。

実施例 2

- 21 -

- 22 -

① D液調成

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシフェニルスルホン	20部
メチルセルロース 5%水溶液	5部
水	55部

この組成物をサンドグラインダーで平均粒子径が $3\mu\text{m}$ となるまで粉碎した。

② 記録層の形成

実施例 1 と同様にして調成した A 液 40 部および C 液 80 部、上記 D 液 80 部、ポリビニルアルコール (PVA-105, クラレ社製) の 20% 水溶液 100 部を混合、攪拌し記録層用塗液とした。

上記のようにして得た記録層用塗液を上質紙 ($50\text{g}/\text{m}^2$) に固形分で $6\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布、乾燥して感熱記録紙を得た。

③ 保護層の形成

ポリビニルアルコール (PVA-110, クラレ社製) の 10% 水溶液 100 部、炭酸カルシウム 20 部、ポリエチレンワックス (平均粒子径: $7\mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョン 10 部、水 50 部を混合

・攪拌して保護層用塗液を調成した。

この塗液を、上記感熱記録紙の記録層上に、乾燥後の塗布量が $6\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布、乾燥した後、スーパーキャレンダー掛けして保護層を有する感熱記録紙を得た。

実施例 3

保護層の形成において、ポリエチレンワックス (平均粒子径: $7\mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョンの使用量を 2 部とした以外は、実施例 2 と同様にして保護層を有する感熱記録紙を得た。

実施例 4

保護層の形成において、ポリエチレンワックス (平均粒子径: $7\mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョンの使用量を 1 部とした以外は、実施例 2 と同様にして保護層を有する感熱記録紙を得た。

実施例 5

保護層の形成において、ポリエチレンワックス (平均粒子径: $7\mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョンの使用量を 4 部とした以外は、実施例 2 と同様に行って保護層を有する感熱記録紙を得た。

- 2 3 -

実施例 6

保護層の形成において、平均粒子径 $7\mu\text{m}$ のポリエチレンワックスの 30% 水性エマルジョン 10 部の代わりに、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ のポリエチレンワックスの 30% 水性エマルジョン 10 部を使用した以外は、実施例 2 と同様に実施して保護層を有する感熱記録紙を得た。

実施例 7

実施例 6 において、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ のポリエチレンワックスの 30% 水性エマルジョンの使用量を 2 部とした以外は、実施例 6 と同様にして保護層を有する感熱記録紙を得た。

実施例 8

① E液の調成

1,2-ビス(フェノキシ)エタン	20部
メチルセルロース 5%水溶液	5部
水	55部

この組成物をサンドグラインダーで平均粒子径が $3\mu\text{m}$ となるまで粉碎した。

② 記録層の形成

実施例 1 と同様にして調成した A 液 40 部、実施例 2 と同様にして調成した D 液 80 部、上記 E 液 80 部、ポリビニルアルコール (PVA-105, クラレ社製) の 20% 水溶液 100 部を混合、攪拌し記録層用塗液とした。

上記のようにして得た記録層用塗液を上質紙 ($50\text{g}/\text{m}^2$) に固形分で $6\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布、乾燥して感熱記録紙を得た。

③ 保護層の形成

実施例 5 において、上記感熱記録紙の記録層上に保護層を形成した以外は、実施例 5 と同様に行って保護層を有する感熱記録紙を得た。

実施例 9

① F液の調成

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン	20部
メチルセルロース 5%水溶液	5部
水	55部

この組成物をサンドグラインダーで平均粒子径が $3\mu\text{m}$ となるまで粉碎した。

- 2 5 -

- 2 6 -

② 記録層の形成

実施例 1 と同様にして調成した A 液 40 部、実施例 8 と同様にして調成した E 液 80 部、上記 F 液 80 部、ポリビニルアルコール (PVA-105, クラレ社製) の 20% 水溶液 100 部を混合、攪拌し記録層用塗液とした。

上記のようにして得た記録層用塗液を上質紙 (50 g/m^2) に固形分で 6 g/m^2 になるように塗布、乾燥して感熱記録紙を得た。

③ 保護層の形成

実施例 5 において、上記感熱記録紙の記録層上に保護層を形成した以外は、実施例 5 と同様に行って保護層を有する感熱記録紙を得た。

比較例 1

保護層の形成において、ポリエチレンワックス (平均粒子径: $7 \mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョンの代わりに、ステアリン酸亜鉛 (平均粒子径: $3 \mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョンを使用した以外は、実施例 1 と同様にして保護層を有する感熱記録紙を得た。

- 27 -

比較例 7

実施例 2 の保護層の形成において、平均粒子径 $7 \mu\text{m}$ のポリエチレンワックスの 30% 水性エマルジョンの代わりに、平均粒子径 $2.5 \mu\text{m}$ のポリエチレンワックスの 30% 水性エマルジョンを用いた以外は、実施例 2 と同様にして保護層を有する感熱記録紙を得た。

比較例 8

実施例 2 の保護層の形成において、平均粒子径 $7 \mu\text{m}$ のポリエチレンワックスの 30% 水性エマルジョンの代わりに、平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ のポリエチレンワックスの 30% 水性エマルジョンを用いた以外は、実施例 2 と同様にして保護層を有する感熱記録紙を得た。

比較例 9

実施例 2 の保護層の形成において、平均粒子径 $7 \mu\text{m}$ のポリエチレンワックスの 30% 水性エマルジョン 10 部の代わりに、平均粒子径 $2.5 \mu\text{m}$ のポリエチレンワックスの 30% 水性エマルジョン 50 部を使用した以外は実施例 2 と同様にして

比較例 2

保護層の形成において、ポリエチレンワックス (平均粒子径: $7 \mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョンの代わりに、ステアリン酸亜鉛 (平均粒子径: $3 \mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョンを用いた以外は、実施例 2 と同様にして保護層を有する感熱記録紙を得た。

比較例 3 ~ 6

実施例 2 の保護層の形成において、ポリエチレンワックス (平均粒子径: $7 \mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョンの代わりに、ステアリン酸アミド (平均粒子径: $7 \mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョン (比較例 3)、エチレンビスステアリン酸アミド (平均粒子径: $4 \mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョン (比較例 4)、パラフィンワックス (平均粒子径: $1.7 \mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョン (比較例 5)、マイクロワックス (平均粒子径: $6.5 \mu\text{m}$) の 30% 水性エマルジョン (比較例 6) をそれぞれ使用した以外は、実施例 2 と同様に行って 4 種類の保護層を有する感熱記録紙を得た。

- 28 -

保護層を有する感熱記録紙を得た。

比較例 10

実施例 2 の保護層の形成において、平均粒子径 $7 \mu\text{m}$ のポリエチレンワックスの 30% 水性エマルジョンの使用量を 0.02 部とした以外は実施例 2 と同様に行って保護層を有する感熱記録紙を得た。

斯くして得られた 19 種類の保護層を有する感熱記録紙について、下記のような方法により記録濃度、滑り適性試験、スティッキング、及び記録像の保存性を評価し、その結果を表 1 に示した。

(記録濃度)

感熱ファクシミリ (HIFAX-700 型, 日立製作所製) で印字して得られた画像の記録濃度をマクベス濃度計 (RD-100 R, アンバーフィルター使用, マクベス社製) で測定した。

(滑り適性試験)

平らな金属面上にウレタンマットを敷いた移動台上に保護層を上向きにして試験紙を貼り付け、該試験紙の上に底面積が $63\text{mm} \times 63\text{mm}$ 、重さ

が200gの固定台を置き、該固定台の底面にも移動台上に貼り付けた試験紙と同じものを予めその保護層が外向きになるように貼り付けて置く（即ち、試験紙同志がその保護層を互いに接した状態にある）。このような状態で、固定台の上に更に200gの分銅を載せ、固定台の側面と荷重センサーとを金属の線で連結した状態で下部の移動台を荷重センサーとは反対の方向に16cm/分の速さで移動させる。

この場合、移動台が動き始めると同時に最初に荷重センサーが作動した時の荷重値を400(g)で除した値を静摩擦係数、次に、そのまま移動台を動かし続け、スタート時点から移動台が5cmから10cm間を移動した時の平均の荷重値を400(g)で除した値を動摩擦係数として各々定義した。

（スティッキング）

感熱ファクシミリ（H1FAX-700型、日立製作所製）で印字する際のスティッキングの発生状況を観察した。

○：スティッキングは認められない。

×：スティッキングの発生が顕著で、実用上問題がある。

（耐可塑性）

ポリプロピレンパイプ（40mmφ管）上に塩化ビニルラップフィルム（三井東圧社製）を3重に巻き付け、その上に印字発色させた感熱記録体を印字発色面が外になるようにはさみ、更にその上から塩化ビニルラップフィルムを3重に巻き付け、20℃下で8時間放置した後の印字濃度から耐可塑性を評価した。

（耐油性）

記録後の感熱記録体の発色部に綿実油を数滴滴下し8時間後にガーゼで拭き取り、その記録濃度の変化から耐油性を評価した。

（評価基準）

耐可塑性及び耐油性の評価基準は、以下の通りとした。

◎：記録濃度の低下は殆どない。

○：記録濃度が僅かに低下しているが、実用上

- 3 1 -

問題ない。

△：記録濃度がかなり低下し、実用上問題がある。

×：記録濃度の低下が顕著で、実用不可。

「効果」

表1の結果から明らかな如く、本発明の各実施例で得られた感熱記録体は、いずれもスティッキングを生ずることがなく、しかも記録濃度、記録像の保存性、滑り適性の何れにも優れた感熱記録体であった。

- 3 2 -

表 1

	発色濃度	滑り適性		スティッキング	記録像の保存性	
		静摩擦係数	動摩擦係数		耐可塑性	耐油性
実施例1	1.25	0.20	0.18	○	○	○
実施例2	1.22	0.20	0.18	○	○	○
実施例3	1.23	0.20	0.18	○	◎	◎
実施例4	1.23	0.22	0.19	○	◎	◎
実施例5	1.22	0.20	0.18	○	◎	◎
実施例6	1.22	0.22	0.20	○	○	○
実施例7	1.23	0.23	0.19	○	◎	◎
実施例8	1.24	0.20	0.18	○	◎	◎
実施例9	1.23	0.20	0.18	○	◎	◎
比較例1	1.24	0.47	0.30	○	○	○
比較例2	1.21	0.47	0.30	○	○	○
比較例3	1.22	0.48	0.30	○	△	△
比較例4	1.22	0.45	0.30	○	△	△
比較例5	1.20	0.53	0.34	○	×	×
比較例6	1.20	0.49	0.32	○	×	×
比較例7	1.22	0.38	0.32	○	○	○
比較例8	1.22	0.43	0.29	○	○	○
比較例9	1.05	0.23	0.20	×	×	×
比較例10	1.22	0.48	0.30	×	◎	◎

特許出願人 神崎製紙株式会社

- 3 3 -

- 3 4 -